

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number . 09-022669  
 (43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

H01J 23/89  
 G02B 1/11  
 H01J 9/20  
 H01J 23/88  
 H04N 5/72

(21)Application number 07-188753  
 (22)Date of filing 04.07.1995

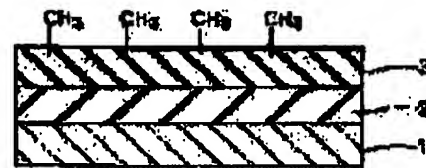
(71)Applicant . MATSUSHITA ELECTRON CORP  
 (72)Inventor HAYAMA HIDEKAZU  
 ISHIAI KEIZO  
 YAMAMURA MASAHIRO

## (54) IMAGE DISPLAY DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract.

**PROBLEM TO BE SOLVED** To provide an image display device to be applied to a picture tube or the like, which is provided with a reflection lowering function and a charge preventing function without hindering the characteristic of image at a high resolution and at a high contrast and which can prevent the finger print and the adhesion of spotting, by forming a conductive high refractive index thin film in the glass side and forming a water repellent low refractive index thin film outside of the conductive high refractive index thin film

**SOLUTION.** As an inner layer 2, a transparent and conductive high refractive index thin film at 1.85 of refractive index is evenly formed at 85nm of film thickness (t1) on the outer surface of a face panel glass 1 at 1.54 of refractive index, and as an outer layer 3, a low refractive index thin film at 1.42 of refractive index, which has methyl group, is evenly formed at 99nm of film thickness (t1) on the surface of the inner layer 2. Optical film thickness of the high refractive index thin film as the inner layer 2 and the low refractive index thin film as the outer layer 3 are set at 1/4 of the wavelength at 580nm at a high luminosity among the outside light



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.1999  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22669

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 J 29/89              |      |        | H 0 1 J 29/89 |        |
| G 0 2 B 1/11               |      |        | 9/20          | A      |
| H 0 1 J 9/20               |      |        | 29/89         |        |
| 29/88                      |      |        | H 0 4 N 5/72  | A      |
| H 0 4 N 5/72               |      |        | G 0 2 B 1/10  | A      |
| 審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全6頁)  |      |        |               |        |

(21) 出願番号 特願平7-168753

(22) 出願日 平成7年(1995)7月4日

(71) 出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 羽山 秀和

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

(72) 発明者 石合 敬三

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

(72) 発明者 山村 昌大

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

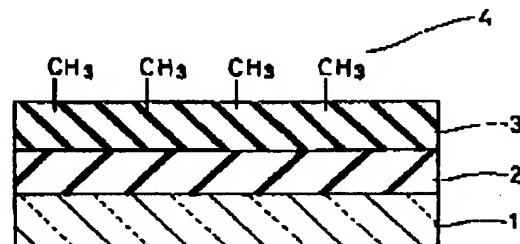
(74) 代理人 弁護士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 画像表示装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス側に導電性の高屈折率薄膜が形成され、その外側に撥水性低屈折率薄膜が積層された反射防止膜が形成されていることにより、高解像度、高コントラストの画像の特性を損なうことなく、反射低減機能と帯電防止機能を備え、かつフィンガー・プリント及びシミ跡の付着を防止する受像器などに優れた画像表示装置を提供する。

【解決手段】 屈折率1.54のフェースパネルガラス1の外表面上に、高屈折率薄膜透明の内層2として、導電性で屈折率が1.65、膜厚1、が85nmの均一薄膜を形成し、前記内層2の表面上に低屈折率薄膜の外層3として、屈折率が1.42、膜厚1、が99nmのメチル基を有する均一薄膜が形成され、内層2の高屈折率薄膜および外層3の低屈折率薄膜は、それぞれの光薄膜厚が外光のうち短波長の高い波長である460nmに対してその波長の1/4である140nmとする。



(2)

特開平9-22669

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス製フェースパネル表面に反射防止膜を備えた画像表示装置において、ガラス側に導電性の高屈折率薄膜が形成され、その外層に撥水性低屈折率薄膜が積層された反射防止膜が形成されていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項2】 撥水性低屈折率薄膜が、メチル基含有酸化ケイ素からなる請求項1に記載の画像表示装置。

【請求項3】 撥水性低屈折率薄膜が、屈折率1.4～1.5の範囲、膜厚70～150nmの範囲である請求項1に記載の画像表示装置。

【請求項4】 導電性の高屈折率薄膜が、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモンから選ばれる少なくとも一つの酸化物を含み、かつ屈折率が1.8～2.0の範囲、膜厚が7～130nmの範囲である請求項1に記載の画像表示装置。

【請求項5】 ガラス製フェースパネル表面に反射防止膜を備えた画像表示装置の製造方法において、ガラス製フェースパネル上に導電性の高屈折率薄膜を形成し、次にアルキルシリケート重合体をアルコール系溶液に溶解した溶液にメチルトリメトキシシランを添加した混合溶液を塗布したのち加熱することにより、撥水性低屈折率薄膜を形成することを特徴とする画像表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外光反射低減の機能を備えた受像管またはプラズマディスプレイパネル等の画像表示装置及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】室内照明灯等による外光が、受像管などの画像表示装置のガラス製フェースパネルの外表面で反射すると、再生画像が非常に見づらくなる。また、フェースパネルの外表面に静電気が蓄積すると、フェースパネルにこみがみが付着しやすくなるばかりでなく、感電の危険が生じる場合がある。これを解決する手段として、例えば特開平5-87432号公報には、フェースパネル外表面上に酸化スズおよび酸化ケイ素を含む導電性溶液を回転塗布しかつ乾燥させて得た第1層上に、酸化ケイ素を含む導電性溶液を回転塗布しかつ乾燥させて表面層たる第2層を得、焼き付けを行うことによって得られた複合膜の干渉作用で、フェースパネル外表面における光反射率を約1.5%以下にすると同時に、帯電防止作用を得ることができるとする方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来の構成では、平面膜であるため、表示画像の解像度やコントラストが劣化するという問題はないが、反面、フィンガープリントとよばれる指紋跡が目立ち易く、それを除去することが困難である。また、本試みを行った場合に水

2

滴が長時間残るようなことがあると、暗く光るシミ跡が残るなどの問題点を有していた。

【0004】また、最外表面に凹凸を設けてフィンガープリントの付着を防ぐ方法もあるが、凹凸により蛍光面から発せられる光が散乱し解像度が低下したり、外光の散乱反射光のためコントラストが低下するなどの問題がある。

【0005】本発明は、前記従来の問題を解決するため、高解像度、高コントラストの画像の特性を損なうことなく、反射低減機能と帯電防止機能を備え、かつフィンガープリント及びシミ跡の付着を防止する受像管などに優れた画像表示装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の画像表示装置は、ガラス製フェースパネル表面に反射防止膜を備えた画像表示装置において、ガラス側に導電性の高屈折率薄膜が形成され、その外層に撥水性低屈折率薄膜が積層された反射防止膜が形成されていることを特徴とする。前記において導電性とは、それ自体で $10^5 \sim 10^{13} \Omega/\square$ （面積抵抗またはそのほかの表しにより、本発明でいう導電性の範囲を定義してください。）の範囲の電気抵抗をいう。また本発明でいう撥水性とは、水との接触角が $40^\circ$ 以上をいう。

【0007】前記において撥水性低屈折率薄膜が、メチル基含有酸化ケイ素からなることが好ましい。また前記において、撥水性低屈折率薄膜が、屈折率1.4～1.5の範囲、膜厚70～150nmの範囲であることが好ましい。

【0008】また前記において、導電性の高屈折率薄膜が、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモンから選ばれる少なくとも一つの酸化物を含み、かつ屈折率1.8～2.0の範囲、膜厚7～130nmの範囲であることが好ましい。

【0009】次に本発明の画像表示装置の製造方法は、ガラス製フェースパネル表面に反射防止膜を備えた画像表示装置の製造方法において、ガラス製フェースパネル上に導電性の高屈折率薄膜を形成し、次にアルキルシリケート重合体をアルコール系溶液に溶解した溶液にメチルトリメトキシシランを添加した混合溶液を塗布したのち加熱することにより、撥水性低屈折率薄膜を形成することを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】前記した本発明の構成によれば、ガラス製フェースパネル表面に反射防止膜を備えた画像表示装置において、ガラス側に導電性の高屈折率薄膜が形成され、その外層に撥水性低屈折率薄膜が積層された反射防止膜が形成されていることにより、高解像度、高コントラストの画像の特性を損なうことなく、反射低減機能と帯電防止機能を備え、かつフィンガープリント及

(3)

特開平9-22689

3

びシミ跡の付着を防止する受像管などに備れた画像表示装置を提供できる。すなわち、表面が撥水性になっているのでフィンカーフrintの拭き取り性が良くなり、また水拭きなどを行っても水滴が残りにくくなるとともに、カルシウム等不純物と反応しやすいシラノール基(-SiOH)に代わり、反応の起こりにくいメチルシリル基(-SiCH<sub>3</sub>)となっているため、たとえ水滴が残ってもカルシウム等の不純物の付着によるシミ跡が残りにくい。

【0011】また、酸化ケイ素にメチル基を修飾させることで低屈折率層の屈折率を酸化ケイ素のみの場合に比べて低くすることができる。ところで、表面に入射する外光に対する反射率の最低値Rは、高屈折率薄膜および低屈折率薄膜それぞれの光学膜厚(実際の膜厚に屈折率を乗じた値)が外光の所定の波長λの1/4の場合、下記式(数1)で表されるが、この式(数1)から明らかにように低屈折率層の屈折率を低くすることにより反射低減効果が改善できる。

【0012】

【数1】

$$R = \left( \frac{n_s \cdot n_1^2 - n_0 \cdot n_h^2}{n_s \cdot n_1^2 + n_0 \cdot n_h^2} \right)^2$$

【0013】なお、ここで、 $n_s$ はフェースパネルの屈折率、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率、 $n_h$ は高屈折率層の屈折率、 $n_0$ は空気の屈折率である。次に本発明方法によれば、効率良く合理的に画像表示装置を提供できる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を用いて説明する。図2は本発明の一実施例として、本発明を用いた受像管の全体図を示している。受像管21は、その内部に図示しない蛍光面を有するフェースパネル1とファンネル22より構成されている。ファンネル22には、高圧電源からアノード電圧を供給するためのアノードボルトン23が埋設されている。ファンネル22の後端部には、内部に図示しない電子銃を有するネック部24が設けられている。このネック部の最末端部より、図示しないスラムピンを介して電子銃の各電極に所定の駆動電圧が印加される。ファンネル部22とネック部24との境界部の外側には、電子銃から発射された電子ビームを蛍光面上で走査するための偏向ヨーク25が設けられている。また25はソケット、27は補強バンドである。

【0015】次に、図1は本発明の一実施例である受像管の要部拡大断面図である。ガラス基板1の表面に導電性の高屈折率薄膜2と、その表面に撥水性低屈折率薄膜3が積層され、撥水性低屈折率薄膜3にはメチル基4が存在している。以下製造工程を説明する。

(1) 高屈折率薄膜形成工程

4

屈折率1.54のフェースパネルガラス1の外表面上に、内層2として酸化ケイ素、酸化チタンおよびアンチモンをドーブした酸化スズからなる透明な導電性の屈折率が1.85の高屈折率薄膜(膜厚 $t_1$ 、が85nm)を形成する。この高屈折率薄膜の均一薄膜を得るために、テトラエチルシリケートとテトラブチルチクネートをエタノール溶液中、塩酸存在下で加水分解、および混合させた溶液に平均濃度約10nmのアンチモンをドーブした酸化スズ微粒子を均一に分散させた溶液をスピコート法で塗布し、約80℃に加熱して内層2とする。

(2) 低屈折率薄膜形成工程

次に前記高屈折率薄膜の表面上に外層3としてメチル基を含む酸化ケイ素からなる透明な屈折率が1.42の低屈折率薄膜を膜厚 $t_2$ 、が98nmの均一薄膜が形成されている。この膜を得るために、テトラエチルシリケートをエタノール溶液中、塩酸存在下で加水分解、および混合させた溶液にメチルトリメトキシシランとして、たとえば東レ・タウコーニング・シリコン株式会社製のS28070(製品名)を、テトラエチルシリケートとの重量比がメチルトリメトキシシラン:テトラエチルシリケート=1:1の割合で添加した溶液をスピコート法で塗布し、80℃に加熱乾燥した後、400℃にて焼成する。

【0016】以上のようにして内層2と外層3から成る2層の反射防止膜を形成する。内層2の高屈折率薄膜および外層3の低屈折率薄膜は、それぞれの光学膜厚が外光のうち視感度の高い波長である $\lambda=560$ nmに対してその波長の(1/4) $\lambda$ である140nmとなっている。

【0017】この反射防止膜の外層3は図3に示すような化学構造となっており、表面に現れるメチル基4により水の接触角が80°の撥水性となり、汚れの付着を防止することができる。

【0018】水滴水を滴下して24時間放置した水シミ付着テストの結果比較としての従来例の外層が酸化ケイ素のみで形成されている場合は、強固に付着した水シミが発生し、晒し布(本細布)で空拭きや水拭きを行っても水シミを除去することはできなかったが、本発明実施例の受像管では水滴が表面の撥水性により水滴が残らず水シミは発生しなかった。また、強制的に水滴を残存させた場合も水シミが付着するが、軽く晒し布で水拭きをすることで除去することができた。

【0019】また、従来例の反射防止膜では、水拭きを行った場合に青く光るシミ跡が残っていたが、本発明の実施例では、このようなシミ跡は生じなかった。これは、従来例の反射防止膜では、水の中のカルシウム等の不純物が反射防止膜の低屈折率薄膜である酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)の膜中に残存している水酸基(-SiOH)と化学的に結合して表面に強く付着し、干渉作用による反射低減の膜厚の関係が崩れ、青く光るシミ跡となっていた

50

(4)

特開平9-22669

5

と考えられるのに対し、本発明では、膜厚のバランスが崩れないためと考えられる。

【0020】参考として図4に外層3が酸化ケイ素のみで形成されている場合の化学構造を示すが、表面に水酸基5が現れており、このために表面は水の接触角が5°の親水性となり、また、水に含まれているカルシウム等の不純物かこの水酸基と結合して強固に付着する。本来は内層2の屈折率薄膜、外層3の低屈折率薄膜のそれぞれの光学膜厚が、外光の所定の波長λの1/4であり、図5に示す反射低減の模式図に示すように所定の波長の外光6に対してフェースパネルと内層2の界面での反射光7、内層2と外層3の界面での反射光8および外層3の表面での反射光9の位相がちょうど打ち消し合うように重なることによる干渉作用による各反射光の合成光10の反射低減がなされているのに対して、外層3の表面にカルシウムなどの不純物による薄膜が形成された形となり膜厚の関係が崩れ、図6の水シミ部の反射光の模式図に示すように不純物による薄膜11の膜厚によっては、所定の波長の外光6に対してフェースパネルと内層2の界面での反射光7、内層2と外層3の界面での反射光8および不純物表面での反射光9のそれぞれの反射光の位相が強め合うように重なる、合成光10が強まり光る水シミが生じる。

【0021】また、再外層表面をメチル基によって修飾することで低屈折率層である外層3の屈折率を従来の1.47から1.12に低くすることで、前述の反射率の最低値を表す式(1)からわかるように、反射防止効果として反射率の最低値を従来の1.00%から0.43%に改善することができる。このような低屈折率の薄膜を得ることのできる材料としては、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)が知られているが、フッ化マグネシウムを含む酸化ケイ素で薄膜を形成した場合は、薄膜の強度が弱いことやフッ化マグネシウムの微粒子の乱反射により白っぽくなり、透明性が低下するという問題点があ

6

る。一方、本発明のメチル基を含む酸化ケイ素の薄膜は、むしろ酸化ケイ素のみの薄膜よりも膜強度は増加し、しかも非常に透明な薄膜を得ることができる。

【0022】尚、メチル基を修飾した酸化ケイ素薄膜を得るために、上記実施例のメチルトリメトキシシランの投入の代わりにトリメチルメトキシシランやジメチルメトキシシランを投入することも考えられるが、トリメチルメトキシシランはテトラエチルシリケートとの反応が不十分な場合は、薄膜の形成過程でトリメチルメトキシシランが揮発して膜厚にバラツキが生じやすく、ジメチルメトキシシランはそれ自体が自己重合をおこしてシリコンオイル化し、塗液がはしいて薄膜形成ができないという問題がある。

【0023】上記実施例ではメチルトリメトキシシランをテトラエチルシリケートとの重量比がメチルトリメトキシシラン：テトラエチルシリケート＝1：1の割合で添加したが、表1のメチルトリメトキシシランとテトラエチルシリケートの重量比と水の接触角、上層の屈折率、水シミの度合および反射低減効果の関係に示すようにメチルトリメトキシシランの投入量がメチルトリメトキシシラン：テトラエチルシリケートの重量比で2：5よりも多い場合に親水性および屈折率の改善が認められる。ただし、メチルトリメトキシシランの投入量がメチルトリメトキシシラン：テトラエチルシリケートの重量比で2：1よりも多くなるとメチルトリメトキシシランが十分にテトラエチルシリケートと反応せず、加熱や焼成時にメチルトリメトキシシランが揮発して膜厚が一定せず膜厚制御が困難になる。このためメチルトリメトキシシランの投入量はメチルトリメトキシシラン：テトラエチルシリケートの重量比で2：5から2：1が適切である。

【0024】

【表1】

(5)

特開2009-22689

7

8

| メチル基の含有率 | 水の吸収角 | 上層の屈折率 | 水層の厚さ    | 反射防止膜の厚さ (屈折率、 $n$ ) |
|----------|-------|--------|----------|----------------------|
| 0 : 1    | 5°    | 1.47   | $\Delta$ | 1.00 $\Delta$        |
| 1 : 100  | 5°    | 1.47   | $\Delta$ | 1.00 $\Delta$        |
| 1 : 20   | 5°    | 1.47   | $\Delta$ | 1.00 $\Delta$        |
| 1 : 10   | 5°    | 1.46   | $\times$ | 0.87 $\Delta$        |
| 1 : 5    | 15°   | 1.46   | $\Delta$ | 0.75 $\circ$         |
| 2 : 5    | 40°   | 1.44   | $\circ$  | 0.65 $\circ$         |
| 3 : 5    | 60°   | 1.42   | $\circ$  | 0.43 $\odot$         |
| 4 : 5    | 70°   | 1.42   | $\circ$  | 0.43 $\odot$         |
| 1 : 1    | 80°   | 1.42   | $\circ$  | 0.43 $\odot$         |
| 2 : 1    | 80°   | 1.42   | $\circ$  | 0.43 $\odot$         |

【0025】上記実施例では、塗布法としてスピンコートを用いたかディップコートやスプレーコートなどの一般的な均一膜の形成方法を用いても良い。焼成温度については実用的な強度が得られる150℃からメチル基が分解しない500℃までの範囲で焼成を行うこともできる。

【0026】また、内層2として酸化ケイ素、酸化チタンおよびアンチモンをドーパした酸化スズからなる透明導電膜を用いたが、アンチモンをドーパした酸化スズの代わりにインジウムチンオキサイドを用いても良く、CVD法により形成される酸化スズ膜を用いることもできる。

【0027】また、外光の所定の波長として視感度の高い800nmの場合を説明したが、これに限るものではない。尚上記実施例は受像管について説明したが、PDP、LCD等他の画像表示装置に用いても同様の効果を有する。この場合、フェースガラスパネルの材質の違いにより、屈折率が上記実施例と異なる時は、反射防止膜を構成する各層の膜厚を適宜調整することにより同様の効果を得ることができ。

【0028】

【発明の効果】本発明の画像表示装置は、フィンカーフプリントが付着しても軽く水拭きすることによりフィンカーフプリントを除去することができる。また、水シミに対しても水シミが付着しにくく、また仮に付着しても軽く水拭きすることで除去でき、強固に付着することなく、安定した反射防止効果が実現できる。

【0029】さらに、本発明の画像表示装置は外光による表面反射率はその最低値が0.65〜0.43%であり、優れた反射防止効果が得られ、室内照明などの外光

20 により、再生画像が見づらくなることを防ぐとともに画像のコントラストを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例である画像表示装置の要部拡大断面図

【図2】 本発明の一実施例である受像管の全体構成を示す模式的側面図

【図3】 本発明の一実施例の画像表示装置の反射防止膜における外層の化学構造図

【図4】 従来の画像表示装置の反射防止膜における外層の化学構造図

【図5】 反射低減の模式図

【図6】 水シミ部の反射光の模式図

【符号の説明】

1 フェースパネルガラス

2 内層

3 外層

4 メチル基

5 水酸基

6 入射光

40 7. 7°, 8. 8°, 9. 9° 反射光

10 合成光

11 不純物による薄膜

21 受像管

22 フォノンネル

23 アノードボタン

24 ネック部

25 ソケット

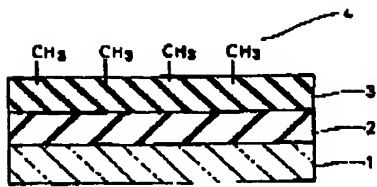
26 偏向ヨーク

27 陰極バンド

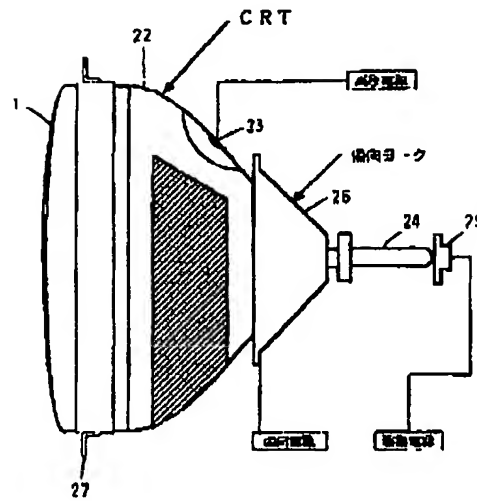
(6)

特開平9-22669

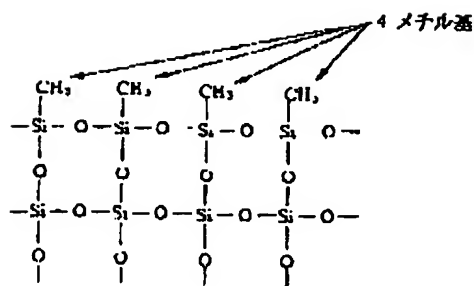
【図1】



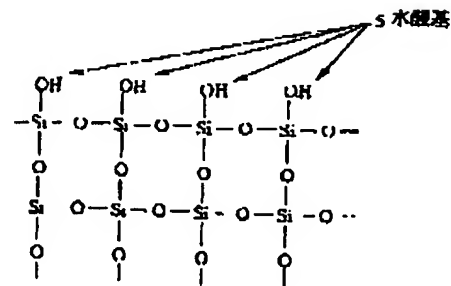
【図2】



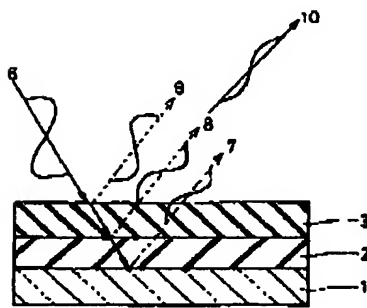
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

